

TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS

PCT

REC'D 23 NOV 2005



WIPO

PCT

RAPPORT PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL SUR LA BREVETABILITÉ

(chapitre II du Traité de coopération en matière de brevets)

(article 36 et règle 70 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire	POUR SUITE À DONNER		voir formulaire PCT/PEA/416
Demande internationale No. PCT/BE2004/000113	Date du dépôt international (jour/mois/année) 05.08.2004	Date de priorité (jour/mois/année) 05.08.2003	
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB C01B31/02, C08K7/24, C08F2/44, B01J21/18			
Déposant S.A. NANOCYL et al.			
<p>1. Le présent rapport est le rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international en vertu de l'article 35 et transmis au déposant conformément à l'article 36.</p> <p>2. Ce RAPPORT comprend 5 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.</p> <p>3. Ce rapport est accompagné d'ANNEXES, qui comprennent :</p> <p>a. <input checked="" type="checkbox"/> un total de (envoyées au déposant et au Bureau international) 7 feuilles, définies comme suit :</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> les feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou des feuilles contenant des rectifications autorisées par la présente administration (voir la règle 70.16 et l'instruction administrative 607).</p> <p><input type="checkbox"/> des feuilles qui remplacent des feuilles précédentes, mais dont la présente administration considère qu'elles contiennent une modification qui va au-delà de l'exposé de l'invention qui figure dans la demande internationale telle qu'elle a été déposée, comme il est indiqué au point 4 du cadre n° I et dans le cadre supplémentaire.</p> <p>b. <input type="checkbox"/> (envoyées au Bureau international seulement) un total de (préciser le type et le nombre de support(s) électronique(s)) , qui contiennent un listage de la ou des séquences ou un ou des tableaux y relatifs, déposés sous forme déchiffrable par ordinateur seulement, comme il est indiqué dans le cadre supplémentaire relatif au listage de la ou des séquences (voir l'instruction administrative 802).</p>			
<p>4. Le présent rapport contient des indications et les pages correspondantes relatives aux points suivants :</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Cadre n° I Base de l'opinion</p> <p><input type="checkbox"/> Cadre n° II Priorité</p> <p><input type="checkbox"/> Cadre n° III Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle</p> <p><input type="checkbox"/> Cadre n° IV Absence d'unité de l'invention</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Cadre n° V Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration</p> <p><input type="checkbox"/> Cadre n° VI Certains documents cités</p> <p><input type="checkbox"/> Cadre n° VII Irrégularités dans la demande internationale</p> <p><input type="checkbox"/> Cadre n° VIII Observations relatives à la demande internationale</p>			
Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 02.06.2005		Date d'achèvement du présent rapport 22.11.2005	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international  Office européen des brevets D-80298 Munich Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465		Fonctionnaire autorisé Werner, H N° de téléphone +49 89 2399-8571 	

Demande internationale n°
PCT/BE2004/000113

1. En ce qui concerne la **langue**, le présent rapport est établi sur la base de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée, sauf indication contraire donnée sous ce point.

2. En ce qui concerne les **éléments*** de la demande internationale, le présent rapport est établi sur la base des éléments suivants (les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées dans le présent rapport comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport.) :

telles qu'initialement déposées

reçue(s) le 06.06.2005 avec lettre du 01.06.2005

1/14-14/14 telles qu'initialement déposées

- ☐ En ce qui concerne un listage de la ou des séquences ou un ou des tableaux y relatifs, voir le cadre supplémentaire relatif au listage de la ou des séquences.

3. ☐ Les modifications ont entraîné l'annulation :

- ☐ de la description, pages
☐ des revendications, nos
☐ des dessins, feuilles/fig.
☐ du listage de la ou des séquences (*préciser*) :
☐ d'un ou de tous les tableaux relatifs au listage de la ou des séquences (*préciser*) :

4. ☐ Le présent rapport a été établi abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué dans le cadre supplémentaire (règle 70.2.c)).

- ☐ de la description, pages
- ☐ des revendications, nos
- ☐ des dessins, feuilles/fig.
- ☐ du listage de la ou des séquences (*préciser*) :
- ☐ d'un ou de tous les tableaux relatifs au listage de la ou des séquences (*préciser*) :

* Si le cas visé au point 4 s'applique, certaines ou toutes ces feuilles peuvent être revêtues de la mention "remplacé".

**RAPPORT PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL
SUR LA BREVETABILITÉ**

Demande internationale n°
PCT/BE2004/000113

Cadre n° V Déclaration motivée selon l'article 35.2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Déclaration			
Nouveauté	Oui:	Revendications	1-34
	Non:	Revendications	
Activité inventive	Oui:	Revendications	1-34
	Non:	Revendications	
Possibilité d'application industrielle	Oui:	Revendications	1-34
	Non:	Revendications	

2. Citations et explications (règle 70.7) :
voir feuille séparée

Section V

Documents cités:

- D1: ALEXANDRE, MICHAEL ET AL: "Use of metallocenes in the polymerization-filling technique with production of polyolefin-based composites" MACROMOLECULAR RAPID COMMUNICATIONS (2000), 21(13), 931-936, 2000, XP002282544
- D2: US 2003/119920 A1
- D3: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 06, 22 septembre 2000 (2000-09-22) & JP 2000 086217 A
- D4: WO 02/076888 A

L'objet des revendications 1-34 semble remplir les conditions de nouveauté et d'activité inventive.

Le document D1 est considéré comme l'état de la technique le plus proche. Ce document décrit un procédé pour la déposition des métallocènes comme catalyseurs et du méthylaluminoxane comme cocatalyseur sur des matières de charge pour polymères. Les charges modifiées sont beaucoup plus faciles à disperser et un degré de remplissage plus élevé peut être obtenu.

Le procédé décrit dans D1 diffère de celui qui fait l'objet des revendications 1-23 en ce que D1 décrit de nombreuses substances variées comme charges possibles, telles que kaolin, le graphite mais pas les nanotubes de carbone. Les substances utilisées comme charges dans D1 ont des propriétés physiques différentes de celles des nanotubes de carbone. Les matériaux composites obtenu selon les revendications 1-23 ont des propriétés mécaniques améliorées, une meilleure stabilité thermique et un meilleur comportement au feu. Ces effets techniques pour les nanotubes de carbone ne sont pas prévisibles au vu de D1.

Le document D2 décrit des nanotubes de carbone formés sur un support à larges pores. Une composition catalytique est déposée sur les nanotubes de carbone. Aucun cocatalyseur n'est divulgué. Ce système catalytique peut-être utilisé dans différents types de réaction chimiques telles que des polymérisations. Les effets techniques obtenus avec la procédé selon la demande présente ne sont pas prévisibles au vu de D2.

Le document D3 décrit un catalyseur qui comprend des nanotubes de carbone, de molybdène et un support inorganique. Ce catalyseur est utilisé pour produire des

**RAPPORT PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL
SUR LA BREVETABILITÉ
(FEUILLE SÉPARÉE)**

Demande internationale n°

PCT/BE2004/000113

nanotubes de carbone.

Le document D4 décrit l'utilisation des nanotubes de carbone comme charge dans des matrices polymériques. D4 ne décrit pas de catalyseurs comprenant des nanotubes de carbone.

Ces améliorations ne sont pas prévisibles au vu des documents cités et l'inventivité est donc justifiée.

NOUVEAU JEU DE REVENDICATIONS

1. Procédé pour obtenir un matériau composite comportant au moins une matrice polymère obtenue par la polymérisation d'un monomère, dit « monomère d'intérêt » en un polymère, dit « polymère d'intérêt », en présence de nanotubes de carbone dispersés de façon homogène dans ladite matrice polymère, ledit procédé étant caractérisé en ce que :
- on utilise lesdits nanotubes de carbone comme support de catalyse pour y fixer en surface et de façon homogène un couple co-catalyseur/catalyseur pour former ainsi un système catalytique ;
 - on rend ledit système catalytique actif en polymérisation ;
 - on réalise à l'aide dudit système catalytique actif la polymérisation dudit monomère à la surface des nanotubes de carbone en laissant évoluer la polymérisation au cours du temps de manière à constituer ainsi, au fur et à mesure de la polymérisation dudit monomère, ladite matrice polymère autour desdits nanotubes de carbone.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes:
- on prépare une suspension de nanotubes de carbone dans un solvant inerte;

- on fait subir un prétraitement aux dits nanotubes de carbone par addition dudit cocatalyseur, de manière à obtenir une suspension de nanotubes de carbone prétraités dans laquelle le cocatalyseur est adsorbé à la surface des nanotubes de carbone ;
- on prépare un mélange réactionnel à partir de la suspension de nanotubes de carbone ainsi prétraités en ajoutant le catalyseur et en faisant circuler un flux de monomère au niveau de ladite suspension de nanotubes prétraités de manière à provoquer dans ledit mélange réactionnel la polymérisation dudit monomère à la surface desdits nanotubes et à former ainsi le matériau composite, dans lequel lesdits nanotubes de carbone sont gainés par ledit polymère d'intérêt ;
- on arrête la réaction de polymérisation lorsque la polymérisation dans le mélange réactionnel a atteint un taux de polymérisation compris entre environ 0.1% et environ 99.9%.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que ledit monomère est une oléfine et ledit polymère d'intérêt est une polyoléfine.

4. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que ledit monomère d'intérêt est sélectionné parmi le groupe constitué par l'éthylène, le propylène, leurs co-polymères avec des alpha-oléfines, les alpha-dioléfines conjuguées, le styrène, les cycloalcènes, le norbornène, le norbornadiène, le cyclopendadiène, et les mélanges de ceux-ci.

5. Procédé selon la revendication selon la revendication 3, caractérisé en ce que ledit polymère d'intérêt est le polyéthylène.

6. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on choisit le couple cocatalyseur/catalyseur et les paramètres expérimentaux de manière à pouvoir immobiliser le catalyseur à la surface des nanotubes de carbone par l'intermédiaire du cocatalyseur pour former ainsi le système catalytique.

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le catalyseur est apte à catalyser la polymérisation du monomère d'intérêt et est sélectionné parmi le groupe des métallocènes, des chélates amido-aryle encombrés, les chélates oxo-aryle encombrés, les bis(imino)pyridines de Fe(II et III) et Co(II), les complexes de Brookhart à base de Ni(II) et Pd(II) et les mélanges de ceux-ci.

8. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le cocatalyseur est le méthylaluminoxane ou un méthylaluminoxane chimiquement modifié ou un mélange de ceux-ci.

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le couple catalytique cocatalyseur/catalyseur est le couple méthylaluminoxane/ $\text{Cp}^*_2\text{ZrCl}_2$.

10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la quantité de catalyseur est comprise entre environ 10^{-6} et environ 10^{-5} mole/g de nanotubes de carbones.

11. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la quantité de cocatalyseur dans le mélange réactionnel est comprise entre environ 10^{-3} et environ 10^{-2} mole/g de nanotubes de carbones.

12. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la température du mélange réactionnel est comprise entre 25° et 140°C .

13. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le prétraitement est effectué à une température comprise entre 25°C et 200°C pendant une durée comprise entre 1 min et 2 heures.

5 14. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la polymérisation est effectuée à une pression comprise entre environ 1 et environ 3 bars en monomère.

10 15. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la polymérisation est effectuée à une pression comprise entre environ 1,1 et environ 2,7 bars en monomère.

15 16. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que, en vue de préparer le mélange réactionnel, le catalyseur est ajouté à la suspension de nanotubes de carbone prétraités avant de faire circuler le flux de monomère au niveau de la dite suspension.

20 17. Procédé selon l'une des revendications 1 à 16, caractérisé en ce que, en vue de préparer le mélange réactionnel, l'ajout du catalyseur à la suspension de nanotubes de carbone prétraités et la circulation du flux de monomère au niveau de ladite suspension sont concomitants.

25 18. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les nanotubes de carbone sont sélectionnés parmi le groupe constitué par les nanotubes de carbone simple paroi, les nanotubes de carbone double-paroi, les nanotubes de carbone multi-
30 paroi et/ou les mélanges de ceux-ci.

19. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les nanotubes de carbone sont des nanotubes de carbone bruts et/ou purifiés.

20. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les nanotubes de carbone sont des nanotubes de carbone fonctionnalisés.

5 21. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on arrête la réaction de polymérisation lorsque le taux de polymérisation est tel que le composite comprend entre environ 50% et environ 99.9% de nanotubes de carbone et
10 entre environ 50% et 0.1% de polymère.

22. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on arrête la réaction de polymérisation lorsque le nanocomposite formé comprend entre environ 0.1% et environ 50% de nanotubes
15 de carbone dispersés de façon homogène à l'échelle nanoscopique dans la matrice polymère, et entre environ 99.9% et 50% de polymère.

23. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il
20 comprend une étape supplémentaire au cours de laquelle le matériau composite est utilisé comme mélange maître pour préparer un nanocomposite à base d'un polymère dit « polymère d'addition », ledit polymère d'addition étant miscible et compatible avec le polymère d'intérêt du
25 matériau composite.

24. Système catalytique pour mettre en œuvre le procédé selon l'une des revendications précédentes constitué de nanotubes de carbone, un cocatalyseur et un catalyseur, ledit catalyseur formant
30 avec ledit cocatalyseur un couple catalytique, dans lequel ledit catalyseur et ledit cocatalyseur sont fixés à la surface desdits nanotubes de carbone.

25. Composition pour mettre en œuvre le procédé selon l'une des revendications précédentes et
35 comprenant le système catalytique selon la revendication

24, le catalyseur étant sélectionné parmi le groupe des métallocènes, des chélates amido-aryle encombrés, les chélates oxo-aryle encombrés, les bis(imino)pyridines de Fe(II et III) et Co(II), les complexes de Brookhart à base de Ni(II) et Pd(II) et les mélanges de ceux-ci, et le cocatalyseur étant le méthylaluminoxane ou un méthylaluminoxane chimiquement modifié ou un mélange de ceux-ci.

26. Matériau composite obtenu par le procédé selon l'une des revendications précédentes.

27. Matériau composite selon l'une des revendications 1 à 26, comprenant entre environ 0.1 et 99.9% de nanotubes de carbone et entre environ 99.9% et 0.1% de polymère.

28. Matériau composite obtenu par le procédé selon l'une des revendications précédentes et correspondant à un nanocomposite comprenant au moins une matrice d'au moins un polymère, dans laquelle des nanotubes de carbone sont dispersés de façon homogène à l'échelle nanoscopique.

29. Matériau composite selon la revendication 28, comprenant entre environ 0.1% et environ 50% de nanotubes de carbone et entre environ 99.9% et environ 50% de polymère.

30. Matériau composite selon l'une des revendications 26 à 29, dans lequel les nanotubes de carbone sont gainés de polymère.

31. Matériau composite comprenant une matrice d'au moins un polymère d'addition et le matériau composite selon l'une des revendications 26 à 30.

32. Utilisation du procédé selon l'une des revendications précédentes pour désagréger des nanotubes de carbone.

33. Procédé pour polymériser un monomère, caractérisé en ce qu'il utilise le procédé selon l'une des revendications précédentes en laissant évoluer la réaction de polymérisation pendant suffisamment longtemps pour avoir un taux de nanotubes de carbone inférieur à 0.1% et un taux de polymère supérieur à 99.9%.

34. Polymère obtenu par le procédé selon la revendication 33.